

## 초임계유체내에서 고분자 용액의 상거동 및 분획

김선욱 · 이성봉

울산대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 7월 13일 접수, 1993년 10월 26일 채택)

### Phase Behaviors and Fractionation of Polymer Solutions in Supercritical Fluids

Sunwook Kim and Sung-Bong Lee

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan  
(Received 13 July 1993; accepted 26 October 1993)

#### 요 약

Polystyrene-toluene-CO<sub>2</sub> system에서 CO<sub>2</sub>의 농도를 변화시키면서 상거동을 관찰하여 LCST(lower critical solution temperature)와 UCST(upper critical solution temperature)를 실험적으로 결정하였으며, 액-액 상분리 현상을 이용한 고분자용액의 분획실험을 하였다. 상거동 실험결과 CO<sub>2</sub>의 농도가 15.0 wt%에서는 7.6-100°C의 실험온도 범위내에서 LCST만 관찰할 수 있었고, 16.2 wt%에서는 LCST 뿐만 아니라 UCST도 관찰되었으며, 농도를 16.6 wt%로 증가시킬 때 LCST와 UCST가 중첩되는 것을 관찰할 수 있었다. 초임계 CO<sub>2</sub>의 농도가 16.6 wt%인 경우에 온도와 압력을 여러 가지로 변화시키면서 고분자용액의 분획시료를 얻었는데, 분자량과 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 측정하여 다양한 분자량 분포를 갖는 분획된 시료의 해석을 시도하였다.

**Abstract**—Through the observation of phase behaviors in polystyrene-toluene-CO<sub>2</sub> systems by varying CO<sub>2</sub> concentrations the LCST and UCST have been determined experimentally. Fractionation of those solutions has been performed utilizing liquid-liquid phase split phenomena. The experiment shows that only LCST has been detected when the concentration of CO<sub>2</sub> is 15.0 wt% for the temperature range from 7.6°C to 100°C. We also observed UCST as well as LCST at 16.2 wt% of CO<sub>2</sub> and the dramatic merge of two critical solution temperature curves by increasing CO<sub>2</sub> concentration to 16.6 wt%. When the concentration of CO<sub>2</sub> is 16.6 wt%, the fractionated polymer samples have been obtained at different experimental conditions, and those samples have been analyzed in terms of molecular weights and glass transition temperatures.

#### 1. 서 론

초임계유체 분리공정은 최근 전세계적으로 연구가 활발히 이루어지고 있으며 응용분야도 의약품, 향료, 천연물의 분리 정제 뿐만 아니라 화학반응, 고분자의 정제 및 분획, gel의 건조, 초임계유체 chromatography 및 환경분야 등 실로 다양한 영역으로 확대되고 있다[1-

5]. 초임계유체의 응용분야중에서 특히 고분자의 정제 및 분획은 여러 기능성 고분자의 품질향상 요구에 맞추어 앞으로 각광을 받을 수 있으리라 생각된다. 지금까지 초임계유체를 이용한 고분자분획에 대한 중요한 연구결과들을 살펴보면 Kumar 등[6]은 초임계 ethane을 사용하여 온도가 333 K에서 압력을 150-340 bar로 변화시키면서 polystyrene을 분자량에 따라 분획하였고,

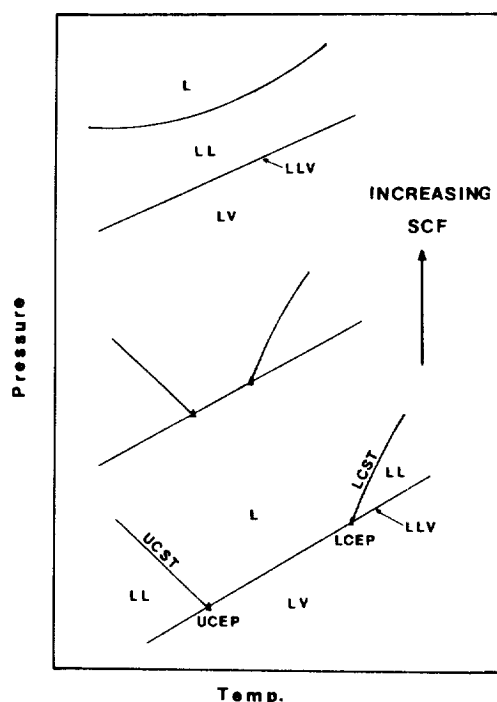


Fig. 1. Schematic representation of the effect of SCF additive on the P-T behavior of a polymer solution.

Scholsky 등[7]은 초임계 propane과 n-butane을 이용하여 여러 가지 copolymer에서 미반응 monomer을 제거하고 합성된 copolymer의 분획을 시도하였다. 특히 Krukoni 등 공동연구자들[8-10]은 고기능 oligomer 뿐만 아니라 polysilane 및 polysiloxane 등 다양한 고분자의 분획에 초임계유체를 성공적으로 사용함으로써 초임계유체의 응용가능성을 더욱 확대시켰다고 할 수 있다. 또한 Zeman 등[11, 12]은 polymer-solvent계에서 solvent의 첨가로 인한 LCST(lower critical solution temperature)와 UCST(upper critical solution temperature)의 변화를 살펴보았다. 최근에는 McHugh 등 공동연구자들[13-16]이 polymer-solvent-SCF system의 상거동에 대한 많은 연구를 발표하였으며, 특히 Seckner 등[13]은 polystyrene-toluene-ethane 혼합물에서 ethane의 첨가로 인하여 LCST와 UCST가 더욱 크게 변화되고 이로 인한 액-액 상분리현상이 고분자 분획에 효과적으로 이용될 수 있음을 주장하였다.

초임계유체를 이용한 고분자의 분획 방법은 앞에서 살펴본 바와 같이 압력을 연속적으로 변화시키면서 분획 product를 얻는 방법과 LCST나 UCST에서의 액-액 상분리 현상을 이용하는 방법이 있다[6-16]. 연속적인 압력 변화를 이용한 분획방법은 일정온도에서 압력조

전에 따라 초임계유체가 용해할 수 있는 고분자의 분자량이 변화하는 현상에 근거를 두고 있으며 통상적으로 사용되는 초임계유체 분리공정과 그 원리는 동일하다고 할 수 있다. 그런데 고분자 용액을 액-액 상분리에 의해 분획하는 경우에는 고분자 용액의 상거동(phase behavior)에 대한 이해와 연구가 선행되어야 하는데, 상거동에 대하여 Fig. 1에 고분자 용액의 P-T diagram이 대략적으로 나타나 있다. 이 그림에서 두 가지를 이야기하면 첫째는 고분자-용매 이성분계의 상거동에 관한 것이다. Fig. 1의 제일 아래쪽 그림과 같이 고분자-용매 이성분계의 경우에 고분자 용액(L phase)을 일정 압력하에서 가열하면 LCST를 지나서 polymer-rich 상과 solvent-rich 상으로 상분리(LL phase)가 일어나게 되며, 일정 압력하에서 냉각하게 되면 UCST를 지나서 두 개의 상으로 분리된다. 그런데 고분자 용액은 UCST가 나타나기 이전에 고화되어 버리기 때문에 많은 경우에 UCST는 관찰되지 않으며, LCST가 나타나는 온도가 고온인 관계로 LCST에서의 상분리를 이용한 분획은 고분자의 변질 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 두번째는 앞의 고분자-용매 이성분계에 초임계유체를 anti-solvent로 첨가하게 되면 LCST는 낮은 온도로, 또한 UCST는 높은 온도로 이동하며, 초임계유체의 농도를 더욱 증가시키면 LCST와 UCST가 중첩되어 넓은 온도범위에 걸쳐 액-액 상분리 현상이 일어나게 된다.

따라서 본 연구에서는 고압에서 고분자용액의 상거동을 관찰하고 상분리가 일어나는 영역에서 분획시료를 얻음으로써 고분자용액의 액-액 상분리에 의한 분획의 기초자료를 얻고 이의 활용방안을 검토하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

고분자 용액의 상거동에서 특이한 것은 LCST 이상으로 가열하거나 UCST 이하로 냉각하게 되면 Fig. 1에서 나타난 것과 같이 액-액 상분리가 일어나는 것이다. 이러한 critical solution temperature(LCST, UCST)에서 적용되는 일반적인 관계식은[11, 12]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_c = \frac{(\partial^2 \Delta V_M / \partial w_2^2)_c}{(\partial^2 \Delta S_M / \partial w_2^2)_c} \quad (1)$$

이다. 여기서  $w_2$ 는 고분자의 무게분율,  $\Delta V_M$ 는 혼합 부피변화,  $\Delta S_M$ 는 혼합 엔트로피변화를 각각 나타낸다. LCST의 경우에는  $\Delta S_M$ 의 curvature,  $(\partial^2 \Delta S_M / \partial w_2^2)_c$ 가 양의 값을 갖게 되며, 또한  $\Delta V_M$ 의 curvature도 양의 값을 보이므로 식 (1)에서 LCST의 기울기인  $(\partial T / \partial P)_c$ 가 Fig. 1과 같이 양의 값을 갖는다. 이것은 고분자가 보통의 용매 보다 비압축성이기 때문에 압력을 가하게

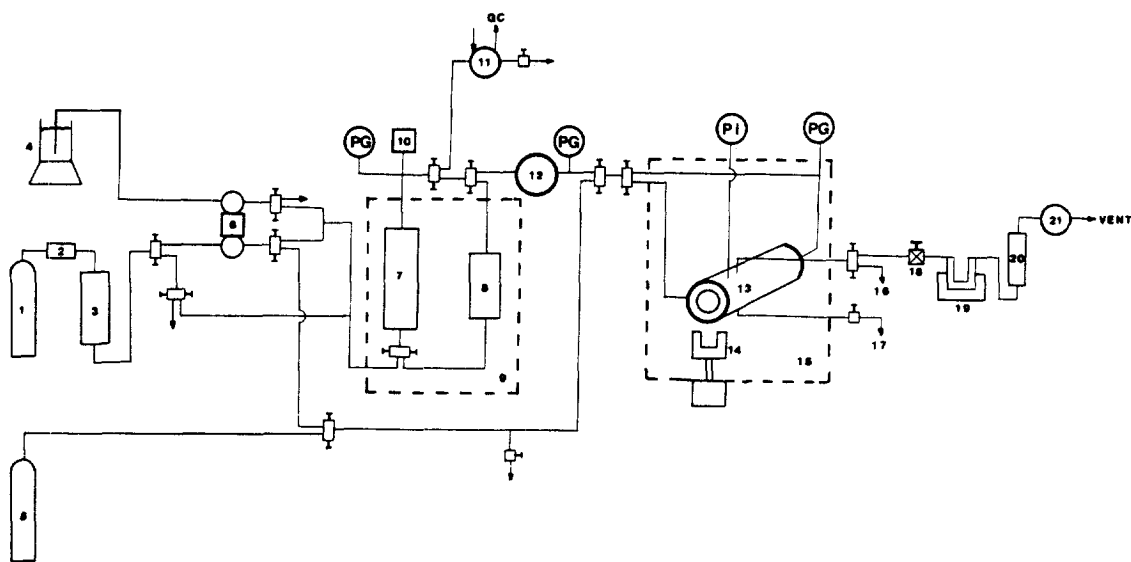


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for the phase behavior observation and fractionation of polymer solutions.

- |                              |                        |                          |                    |
|------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
| 1. CO <sub>2</sub> cylinder  | 7. Solvent reservoir   | 13. Variable-volume cell | 19. Trap           |
| 2. Check valve               | 8. Circulation pump    | 14. Magnet               | 20. Rotameter      |
| 3. CO <sub>2</sub> reservoir | 9. Air bath            | 15. Air bath             | 21. Flow totalizer |
| 4. Co-solvent                | 10. Safety head        | 16. Light phase          |                    |
| 5. N <sub>2</sub> cylinder   | 11. Sampling valve     | 17. Heavy phase          |                    |
| 6. Metering pump             | 12. Pressure regulator | 18. Micrometering valve  |                    |

되면 고분자와 용매간의 자유부피 차이가 감소하여 고분자-용매의 compatibility가 증가되고 결과적으로 액-액 상분리가 일어나는 LCST를 얻기 위해서는 온도를 증가시켜야 하기 때문에 LCST의 기울기인  $(\partial T/\partial P)_c$ 가 양의 값을 갖는 것으로 설명할 수 있다. 앞에서 살펴본 바와 같이 LCST가 양의 기울기를 보이는 반면에 UCST의 기울기는  $\Delta V_M$  기울기의 부호에 따라 양이나 음의 두 가지가 있다. UCST의 경우에는  $(\partial^2 \Delta S_M/\partial w_2^2)_c$ 가 음의 값을 보이며,  $(\partial^2 \Delta V_M/\partial w_2^2)_c$ 는 음과 양의 부호를 보이기 때문에 결과적인 UCST의 기울기도 LCST와는 달리 두 가지 경우가 있을 수 있다.

넓은 분자량 분포를 갖는 고분자물질을 일정한 온도, 압력하에서 분획하게 되면 polymer-rich 상인 gel과 solvent-rich 상인 sol로 상분리가 일어나 2개의 서로 다른 분자량 분포를 갖는 물질로 나눌 수 있다. 그런데 초임계유체를 포함한 고분자 용액의 상평형을 계산하기 위해서는 polymer-rich 상과 solvent-rich 상의 화학퍼텐셜이 같아야 한다는 점에서 출발하게 되는데, 고분자를 포함하는 계의 화학퍼텐셜은 보통 많이 사용하는 3차 방정식은 사용하기 곤란하며 구성성분의 분자 크기 차이를 감안해 줄 수 있는 이론들이 적합하다. 이 중에는 pertur-

bed chain theory[17, 18]나 lattice equation[19, 20] 등이 있을 수 있지만 식에서 요구하는 파라미터 추산에 문제점이 있고 고분자-용매의 이성분계의 경우에는 비교적 정확한 계산이 가능하지만 polymer-solvent-SCF의 3성분계에서는 식 자체가 매우 복잡해지며 파라미터의 수도 너무 많아서 효과적인 계산이 어려운 것이 사실이다. 이에 대한 해결방안의 하나로 연속열역학을 이용한 방법론을 생각할 수 있는데, 연속열역학은 분자량이나 조성이 넓은 분포를 갖는 물질을 분포함수로 표현하여 열역학적 특성치를 계산하는 방법론이다[21-26]. 따라서 현재 본 연구실에서는 고분자용액에 자주 사용되는 Flory-Huggins식과 분포를 갖는 물질의 열역학적인 해석을 위한 새로운 방법론인 연속열역학을 도입하여 고분자 용액의 분획에 대한 상평형 계산을 진행 중이다.

### 3. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 초임계유체를 포함하는 용액의 상거동을 관찰하고 고분자의 분획을 시도하기 위하여 view cell을 갖춘 실험장치를 설치하였다. 이 실험장치는 view cell을

갖추고 있기 때문에 상거동 관찰을 위한 static 실험 장치의 기능과, 초임계 유체 추출에 의한 분획이 가능한 flow-through 추출 기능을 동시에 갖추고 있는 것이다.

### 3-1. 실험장치

초임계유체를 이용하여 고분자 물질의 정제, 분획을 하고 고분자 용액의 상거동을 관찰하는 실험장치가 Fig. 2와 같으며, 실험장치는 크게 용매저장, 상거동관찰 및 추출, 분획시료 채취의 세부분으로 나눌 수 있다. 초임계 상태의 순수가스 혹은 entrainer를 포함한 혼합물을 저장하는 저장조(7)를 air bath(9)내에 설치하고, 가압을 위하여 metering pump(6)(Milton Roy Co., model 92014903)를 사용하였다. Metering pump는 duplex type으로 gas-entrainer 혼합물을 사용하는 경우에는 entrainer(4)를 가스와 함께 저장조(7)로 가압하게 되며 저장조내의 유체를 혼합하기 위하여 순환펌프(8)를 설치하였다. 저장조와 순환펌프는 air bath에 설치되어 있으며 온도 조절은 PID 조절기(RKC Instrument Inc., model REX-C900)를 사용하였다.

저장조(7)에 저장된 가압 유체를 상거동 관찰과 추출기의 역할을 하는 view cell(13)로 보내는데 압력조절기(12)(Tescom model 26-1021-24)를 이용하여 압력을 조절하였다. 고분자 용액의 상거동을 관찰하고 초임계유체를 이용한 추출을 위하여 air oven(15)내에 view cell(13)을 설치하였는데 온도조절은 PID 조절기(REX-P100)를 사용하였으며  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. View cell은 내부 부피를 조절하도록 피스톤을 갖추고 있으며, 평형상태에 빨리 도달하기 위하여 view cell내의 magnetic bar를 외부의 magnet(14)으로 회전시켜 혼합이 잘 되도록 하였다. 이 장치의 중요한 부분은 부피를 조절할 수 있는 view cell인데 본 실험에서 사용한 view cell은 oven내에 수평으로 설치되어 한 개의 window를 통하여 cell내의 내용물을 전부 육안으로 볼 수 있으므로 상변화의 관찰이 용이하게 이루어 질 수 있으며, movable piston을 전후로 이동시킴으로써 cell내에 유체를 가감하지 않고도 압력을 변화시킬 수 있으므로 일정 조성하에서 압력의 변화에 따른 상변화 관찰이 가능하도록 하였다. 고분자 용액의 상거동을 관찰한 후에 액-액 상분리 현상을 이용한 고분자 분획시료를 얻기 위하여 light, heavy 상을 채취할 수 있는 port(16, 17)를 만들었다. View cell의 압력은 1000 bar까지 표시 가능한 digital pressure indicator(Precise Sensors Inc., model 4216s-15,000-01-p1)를 이용하여 확인하였으며, 안전을 위하여 view cell에 8,500 psi에서 터지는 safety head(High Pressure Equipment Co., model 60-61HM4)를 설치하였다.

시료의 분자량 분포는 Waters사의 GPC(model R 401)를 이용하여 측정하였는데 ultrastayragel 500,  $10^4$ ,  $10^5$  Å 3개의 column을 연결하여 사용하였다. GPC 분석 시 사용된 용매는 HPLC용 tetrahydrofuran(THF)이었다. 고분자 물질의 열분석을 위해서는 DSC(Du Pont Thermal Analyst 2000)을 사용하였다.

### 3-2. 실험방법

고분자 용액의 상거동 관찰 및 분획을 위한 대상 고분자 물질로 polystyrene(PS)을 선정하였으며 고분자 용액에 anti-solvent로 첨가되는 가스로  $\text{CO}_2$ (99.8%)를 사용하였고 용매로는 toluene(Burdick & Jackson, 99.8%)을 사용하였는데 공급된 시약들은 더이상 정제하지 않고 사용하였다.

일정 조성, 온도에서 압력에 따른 상변화를 관찰하기 위해서는 먼저 view cell내에 원하는 양의  $\text{CO}_2$ , 고분자, 용매를 주입해야 한다. 이를 위하여 view cell의 부피를 calibration해야 하는데 피스톤이 제일 뒷쪽에 위치했을 때 저압의  $\text{CO}_2$ 로 측정된 결과 내부 부피가  $83.8\text{ cm}^3$ 이다. 실험은 먼저 view cell내의 피스톤을 최후방으로 위치시킨 다음에 원하는 양의 고분자(5 wt%)-용매 혼합물을 cell내에 원하는 부피 및 무게만큼 주사기로 주입시킨다. 따라서 주입된 용액의 부피를 제외한 나머지 부분에  $\text{CO}_2$ 를 채울 수 있는데 실험하고자 하는  $\text{CO}_2$ 의 조성을 맞추기 위해서는  $\text{CO}_2$ 를 얼마의 압력으로 나머지 부분에 주입하면 된다는 것이 계산되므로 이에 따라  $\text{CO}_2$ 를 cell내에 채우게 된다. 상거동 실험전에 view cell의 온도가 원하는 온도로 안정될 때까지 충분한 시간을 기다려야 온도 변화로 인한 오차를 줄일 수 있는데, 본 실험에서는 cell의 온도를 정상상태에 도달시키기 위하여 보통 5시간 이상을 기다렸다가 실험을 시작하였다. View cell내를 계속적으로 교반하면서 온도가 정상상태에 도달하게 되면 cell의 후방에 위치한 1/4 inch port로 순수한  $\text{CO}_2$ 를 주입하여 movable piston을 움직여서 cell내의 압력을 변화시킨다. 일정 조성, 온도에서 압력 변화에 따른 상변화는 borescope(Olympus model F100-024-0053 831622)를 사용하여 관찰하였는데 고분자의 경우에는 압력변화에 따라 평형상태에 도달하는 시간이 보통의 간단한 물질에 비해 아주 길기 때문에 압력변화 후에는 충분한 시간동안 기다린 다음에 상거동을 결정하였다. Polymer-solvent-SCF system에서 상거동을 관찰한 후에 액-액 상분리가 일어나는 조건에서 교반을 멈추고 12시간 이상 방치하여 heavy상과 light상의 분리가 완전히 이루어지게 되면 각 상을 채취하여 고분자 용액의 상분리를 이용한 분획된 고분자 시료를 얻었다. 고분자 시료채취는 microreactor를 이용한 고압용 sampling

bomb를 사용하였는데, 채취된 시료는 Seckner 등[13]이 사용한 방법으로 처리하였다. 시료채취 전에 sampling bomb의 무게를 재고  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에 넣은 후에 valve를 조절하여  $\text{CO}_2$ 를 아주 서서히 vent 시키고 다시 sampling bomb의 무게를 측정함으로써 시료중의  $\text{CO}_2$ 의 무게를 결정하였으며, sampling bomb의 잔존물을 용매로 용해시키고 다시 용매를 vacuum하에서 제거하여 sampling bomb내에 있었던 고분자의 양과 용매의 양을 계산하였다. 그런데 본 논문에서는 각 조건에서의 조성보다는 GPC와 DSC 분석을 통해 측정된 분자량과 유리전이 온도를 나타냈으며 이의 검토를 시도하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 고분자 용액의 상거동(phase behavior)을 관찰하고 분획을 시도하였는데 실험을 통하여 얻은 결과들이 다음과 같다.

##### 4-1. PS-toluene- $\text{CO}_2$ system의 상거동

Polystyrene을 대상물질로 선택한 이유는 PS-toluene system[27]의 상평형자료와 PS-toluene-ethane system[13]의 상거동 및 액-액 상분리를 이용한 분획자료가 존재하기 때문에 본 실험의 연구 결과와 비교하기 위한 것이다. Saeki 등[27]은 PS-toluene system에서 LCEP를  $284^{\circ}\text{C}$ 로 측정하였는데 UCPE는  $-70^{\circ}\text{C}$  정도의 낮은 온도까지 시도하였으나 실험적으로 측정할 수 없었다. 또한 Seckner 등[13]은 PS-toluene 혼합물에 ethane을 첨가시켜서 LCST와 UCST가 ethane의 농도에 따라 이동하는 현상을 발표하였는데, ethane이 17.8 wt%일 때는 LCEP가  $122^{\circ}\text{C}$ 가 되고 22 wt%에서는  $53^{\circ}\text{C}$ 로 감소하며 24.9%의 고농도로 되면 UCST와 LCST가 중첩되는 것을 발견하였다. 더욱이 ethane의 농도가 높은 경우에 중첩현상이 관측되기 때문에 UCST가 존재하며 ethane의 첨가로 높은 온도로 이동한다는 결론을 내렸으나 실제로 UCST를 실험적으로 확인한 것은 아니었다.

본 연구에서는 PS-toluene- $\text{CO}_2$  system의 상거동에 대한  $\text{CO}_2$ 의 영향을 살펴보기 위하여  $\text{CO}_2$  농도를 변화시키면서 UCST 및 LCST를 측정하였다.  $\text{CO}_2$ 의 농도를 15 wt%로 하고 온도를 변화시키면서 상변화가 일어나는 압력을 측정한 실험자료를 P-T diagram상에 나타낸 것이 Fig. 3에 도시되어 있는데, 실험온도인  $7.6\text{--}100^{\circ}\text{C}$  범위내에서 LCST curve 밖에 존재하지 않으며 LCEP는  $86^{\circ}\text{C}$ 이었다. 따라서 PS-toluene system에서 Saeki 등[27]의 LCEP 자료와 비교하여 볼 때 15 wt%의  $\text{CO}_2$  첨가가 LCEP를  $198^{\circ}\text{C}$  만큼이나 감소시키며 ethane보다  $\text{CO}_2$ 의 첨가가 LCEP를 다소 크게 감소시킴을 알 수

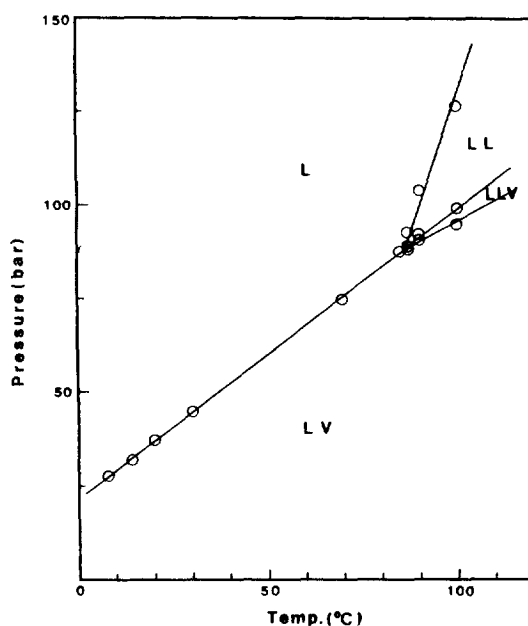


Fig. 3. Pressure-temperature diagram for the PS-toluene- $\text{CO}_2$  system( $\text{CO}_2$  concentration: 15.0 wt%, O: experimental data)

있다. 또한 polystyrene을 액-액 상분리를 이용하여 분자량 분포가 다른 여러 부분으로 분획한다고 할 때 PS-toluene의 경우에는 LCEP가  $284^{\circ}\text{C}$ 이기 때문에 온도가 너무 높아서 상분리를 이용한 분획이 현실적이지 않지만, PS-toluene 혼합물에 anti-solvent(ethane,  $\text{CO}_2$ )를 첨가하면 Fig. 3과 같이 LCEP가 크게 감소하므로 고분자 물질을 변질시키지 않고 상분리에 의한 분획이 가능하게 된다. 따라서  $\text{CO}_2$ 의 농도가 15 wt%인 경우에는 LCEP인  $86^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 heavy 상과 light 상의 분리가 이루어질 수 있으며, 이와 같이 높지 않은 온도에서 LCST 상분리를 이용한 방법으로 고분자 물질을 회수하는 것은 보통의 용매증발 방법에 비해 energy를 훨씬 절약할 수 있다.

Anti-solvent인  $\text{CO}_2$ 의 농도가 15 wt%인 경우에는 UCST가 아직도 실험범위내에 존재하지 않고 LCST 밖에 관찰되지 않았기 때문에  $\text{CO}_2$ 의 농도를 좀더 증가시키면 UCST가 높은 온도로 이동하여 실험범위내에서 관찰 가능할 것으로 기대하고  $\text{CO}_2$ 의 농도를 16.2 wt%로 증가시켜 앞에서와 동일한 실험을 수행한 결과가 Fig. 4와 같다. LCST는 낮은 온도로 이동하여 LCEP가  $41^{\circ}\text{C}$ 가 되었으며 UCST는 높은 온도로 이동하여 Seckner 등[13]이 PS-toluene-ethane system에서 실험적으로 관찰하지 못했던 UCST curve를 성공적으로 관찰할 수

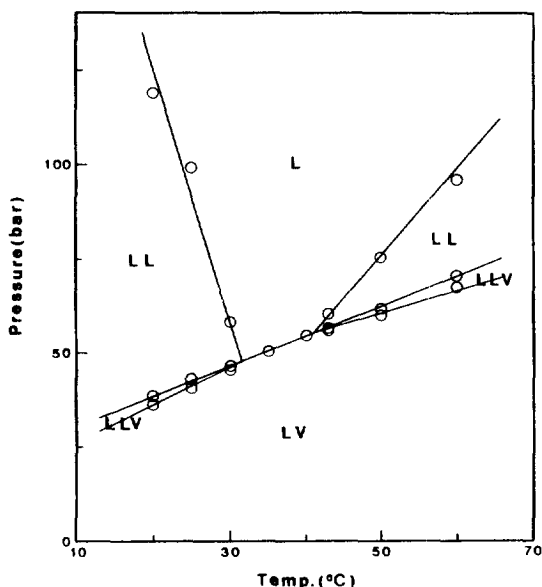


Fig. 4. Pressure-temperature diagram for the PS-toluene-CO<sub>2</sub> system(CO<sub>2</sub> concentration: 16.2 wt%, O: experimental data).

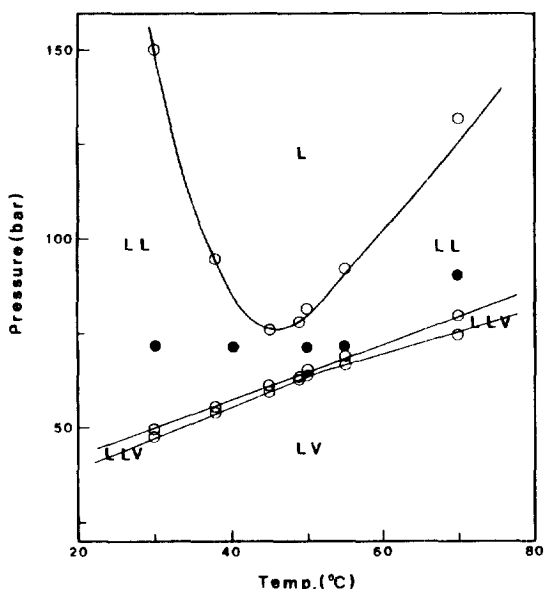


Fig. 5. Pressure-temperature diagram for the PS-toluene-CO<sub>2</sub> system(CO<sub>2</sub> concentration: 16.6 wt%, O: experimental data, ●: sampling point).

있었고, 이 때 UCET는 32.5°C로 측정되었다. 또한 CO<sub>2</sub> 농도를 16.6 wt%로 조금 증가시키면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 LCST와 UCST의 중첩현상을 아주 효과적

Table 1. Effect of SCF on LCEP of polystyrene-toluene-SCF system

System	LCEP(°C)
1. PS-toluene*	284
2. PS-toluene-ethane**	
17.8 wt%	122
22.0 wt%	53
24.9 wt%	UCST and LCST merge
3. PS-toluene-CO	
15.0 wt%	86
16.2 wt%	41
16.6 wt%	UCST and LCST merge

\*Saeki et al.(1973)

\*\*Seckner et al.(1988)

Table 2. Fractionation results of polystyrene from liquid-liquid phase split in PS-toluene-CO<sub>2</sub> system

Condition	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	(M <sub>w</sub> ) <sub>H</sub> /(M <sub>w</sub> ) <sub>L</sub>
Parent	61,200	232,900	3.81	101.0	-
30°C L	77,019	180,899	2.35	105.0	1.92
73.1 bar H	166,324	346,947	2.09	102.9	
40°C L	56,122	168,904	3.01	101.1	1.87
73.1 bar H	148,512	315,675	2.13	106.2	
50°C L	28,367	187,411	6.61	96.9	1.85
73.1 bar H	140,149	346,032	2.47	104.3	
55°C L	41,098	240,937	5.86	100.3	1.01
73.1 bar H	90,413	242,587	2.68	106.5	
70°C L	36,979	194,005	5.25	97.4	1.32
88.3 bar H	99,061	225,741	2.58	105.9	

으로 나타내는 실험결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 실험결과를 종합하면 CO<sub>2</sub>의 농도가 16.6 wt% 이상인 경우에는 전체 온도범위에 걸쳐 액-액 상분리가 일어나는 압력조건이 존재하게 되며 다양한 조건에서 고분자의 분획이 가능하게 된다. 마지막으로 LCEP의 결과들을 Table 1에 정리하였는데 PS-toluene 혼합물에 anti-solvent인 ethane[10]이나 CO<sub>2</sub>의 첨가로 LCEP를 아주 크게 감소시키며, Seckner 등[10]의 연구자들이 사용한 ethane과 본 연구에 사용한 CO<sub>2</sub>를 비교해 보면 CO<sub>2</sub>가 LCEP에 좀더 커다란 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 본 연구와 Seckner 등[10]의 연구에서는 SCF를 제외한 용액중의 고분자 농도를 5 wt%로 고정하였는데, 현재까지의 연구결과들을 종합하면 고분자 농도를 증가시키면 따라 UCST는 감소하고 LCST는 증가할 것으로 예상할 수 있으나 앞으로 이에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

#### 4-2. 액-액 상분리를 이용한 고분자 분획

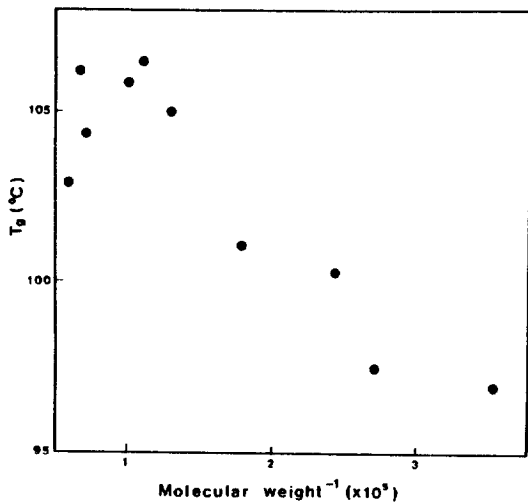


Fig. 6. Effect of molecular weight on glass transition temperature( $T_g$ ).

상거동 실험 후에 LCST와 UCST의 중첩현상이 일어나고 전체 온도범위에 걸쳐 액-액 상분리 현상이 일어나는 16.6 wt%인 조건에서 5개의 시료를 채취하였다. 시료채취 point가 Fig. 5에 표시되어 있는데, 압력이 73.1 bar이고 서로 다른 온도에서 얻은 4개의 시료와 88.3 bar, 70°C 에서 얻은 시료를 포함한 것이다. 분획된 시료들의 분자량 및 유리전이 온도가 Table 2에 정리되어 있다. 먼저 분획된 시료들중에서 light상과 heavy상의 분자량을 비교해 보면 고분자용액의 액-액 상분리에 의한 방법으로 효과적인 분획이 가능하다는 것을 알 수 있으며, light상의 분산도는 특히 높은 온도에서 출발 물질보다 큰 값을 보이지만 heavy상은 전체적으로 분산도가 감소된 경향을 보이고 있다. 따라서 앞으로 본 실험과 같은 분획을 수행한 후에 light상 물질과 heavy상 물질에 대한 분획을 연속적으로 수행한다면 아주 좁은 범위의 다양한 고분자 물질을 얻을 수 있으리라 기대된다. 분획의 효율성을 살펴보기 위하여 각 실험조건에서 heavy상과 light상의 분자량비를 비교하였는데, 수평균분자량( $M_n$ )의 경우에는 어떤 경향을 보이지 않으나 Table 2에 정리된 중량평균 분자량비인( $M_w$ )<sub>H</sub>/<sub>L</sub>을 살펴보면 UCST branch쪽이 LCST branch쪽보다 그 값이 커서 결과적으로 UCST branch쪽에서의 분획이 효과적이라는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 액-액 상분리가 일어났을 때 두 상의 상대적인 양과 깊은 관련이 있는 것으로 생각되나 확실한 결론을 내리기 위해서는 앞으로 체계적인 실험 및 분석이 수행되어야 할 것으로 생각된다.

분획된 시료들이 다양한 분자량 분포를 가지고 있으

며 또한 분자량이 고분자의 물성치에 어떤 영향을 주는 지 살펴보기 위하여 본 연구에서는 일차적으로 각 시료들의 유리전이 온도( $T_g$ )를 측정하였으며 그 값들이 Table 2에 정리하였다. 분자량과 유리전이 온도의 관계를 살펴보기 위하여  $T_g$ 와 분자량 역수간의 그래프를 Fig. 6에 나타냈는데 분자량이 커다란 몇 개의 point는 직선에서 벗어나지만 전체적으로 보아  $T_g$ 가 분자량의 역수에 직선적인 상관관계를 보임을 알 수 있다.

## 5. 결 론

PS-toluene 혼합물에 CO<sub>2</sub>를 첨가하고 상거동 실험을 하였는데 CO<sub>2</sub>의 농도가 15.0 wt%인 경우에는 실험온도 7.6-100°C 범위내에서 LCST만이 관찰되었고, 16.2 wt%에서는 LCST 뿐만 아니라 UCST도 나타났으며 LCEP가 41°C로 감소되고 UCEP는 32.5°C로 증가되었다. 또한 CO<sub>2</sub>의 농도가 16.6 wt%에서는 LCST와 UCST가 더욱 이동하여 두 curve가 중첩되는 현상을 보임으로써 전체 온도범위에 걸쳐 액-액 상분리가 일어나는 압력조건이 존재하므로 액-액 상분리를 이용한 고분자용액의 효과적인 분획이 가능하였다. CO<sub>2</sub>의 농도가 16.6 wt%인 경우에 light상과 heavy상을 채취하여 분자량이 커다란 차이가 나는 좋은 분획결과를 얻었으며, 앞으로 이 물질들에 대한 분획을 연속적으로 수행한다면 분자량 분포가 좁은 다양한 물질을 얻을 수 있으리라 기대된다. 분획의 효율을 살펴보기 위하여 ( $M_w$ )<sub>H</sub>/<sub>L</sub>을 비교한 결과 UCST branch쪽에서의 분획이 LCST branch보다 효과적임을 알 수 있었다. 마지막으로 각 시료들의 유리전이 온도( $T_g$ )를 측정하였는데 전체적으로  $T_g$ 가 분자량의 역수에 직선적인 상관관계를 보였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원(과제번호: 911-1001-009-2)에 의해 이루어진 것으로 한국과학재단에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Johnston, K. P. and Penniger, J. M. L.: "Supercritical Fluids Science and Technology", ACS Symp. Ser., 406, ACS, Washington, DC(1989).
2. Petersen, R. C., Matson, D. W. and Smith, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2100(1986).
3. Shim, J.-J. and Johnston, K. P.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 353(1991).

4. Brady, B. O., Kao, C.-P., Dooley, K. M., Knopf, F. C. and Gambrell, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 261 (1987).
5. Modell, M.: "Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water", U. S. Patent, 4338199(1982).
6. Kumar, S. K., Suter, U. W. and Reid, R. C.: *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 373(1987).
7. Scholsky, K. N., O'Conner, K. M., Weiss, C. S. and Krukoni, V. J.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 2925(1987).
8. McHugh, M. A. and Krukoni, V.: "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", Butterworth, Stoneham, MA(1986).
9. Yilgor, I., McGrath, J. E. and Krukoni, V.: *Polym. Bull.*, **12**, 491(1984).
10. Yilgor, I., McGrath, J. E. and Krukoni, V.: *Polym. Bull.*, **12**, 499(1984).
11. Zeman, L., Biro, J., Delmas, G. and Patterson, D.: *J. Phys. Chem.*, **76**(8), 1206(1972).
12. Zeman, L. and Patterson, D.: *J. Phys. Chem.*, **76**(8), 1214(1972).
13. Seckner, A. J., McClellan, A. K. and McHugh, M. A.: *AIChE J.*, **34**(1), 9(1988).
14. Dhalewadiker, S. V., McHugh, M. A. and Guckes, T. L.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 521(1987).
15. McHugh, M. A. and Guckes, T. L.: *Macromol.*, **18**, 674(1985).
16. McClellan, A. K. and McHugh, M. A.: *Poly. Eng. Sci.*, **25**(17), 1088(1985).
17. Beret, S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 1123 (1975).
18. Jin, G., Walsh, J. M. and Donohue, M. D.: *Fluid Phase Equilibria*, **31**, 123(1986).
19. Panyiotou, C. and Vera, J. H.: *Poly. J.*, **14**, 681 (1982).
20. Kumar, S. K., Suter, U. W. and Reid, R. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2532(1987).
21. Gal-Or, B., Cullinan, H. T. and Galli, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1085(1975).
22. Kehlen, H., Ratzsch, M. T. and Bergman, J.: *AIChE J.*, **31**, 1136(1985).
23. Salacuse, J. J. and Stell, G.: *J. Chem. Phys.*, **77**, 3714 (1982).
24. Cotterman, R. L., Bender, R. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 194(1984).
25. Cotterman, R. L. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 434(1985).
26. Willman, B. T. and Teja, A. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 953(1987).
27. Saeki, S., Kuwahara, N., Konno, S. and Kaneko, M.: *Macromol.*, **6**, 246(1973).